

519,696

**Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2004**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/016624 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07F (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; Bienertstrasse 15, 01187 Dresden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002501
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juli 2003 (21.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 33 566.4 22. Juli 2002 (22.07.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEIBNIZ-INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN E.V. [DE/DE]; Helmholtzstrasse 20, 01069 Dresden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNSCH, Lothar [DE/DE]; Voglerstrasse 23, 01277 Dresden (DE). GEORGI, Petra [DE/DE]; Böhmisches Strasse, 01099 Dresden (DE). ZIEGS, Frank [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 10, 01187 Dresden (DE). ZÖLLER, Heidi [DE/DE]; Grossglockner Strasse 5, 01279 Dresden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ENDOHEDRAL FULLERENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ENDOHEDRALER FULLERENE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of endohedral fullerenes in an arc reactor, by the evaporation of graphite electrodes. The aim of the invention is to achieve a method for the production of endohedral fullerenes in an arc reactor by the evaporation of graphite electrodes by means of which the yield of fullerenes may be significantly improved. Said method is characterised in that the evaporation is carried out in an atmosphere comprising a reactive gas component with at least two elements in an inert gas or an inert gas mixture. A very high fullerene yield of 50 to 95 % of endohedral M<sub>3</sub>N cluster fullerenes as main product is advantageously achieved using said method. The method may be carried out simply with little complication and gives reproducible results. Fullerenes produced as above can be applied for example as contrast agents for medical investigations.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden zu schaffen, mit dem es möglich ist, die Fullerenausbeute wesentlich zu erhöhen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält. Mit dem Verfahren wird in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Fullerenausbeute von 50 bis 95% an endohedralem M<sub>3</sub>N-Cluster-Fulleren als Hauptprodukt erreicht. Das Verfahren ist mit geringem Aufwand und in einfacher Weise durchführbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die auf diese Weise hergestellten Fullerene können beispielsweise als Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt werden.

WO 2004/016624 A2

5

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ENDOHEDRALER FULLERENE****Technisches Gebiet**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch  
Abbrennen von Graphitelektroden. Das erfindungsgemäße  
Verfahren gewährleistet eine sehr hohe Fullerenausbeute. Die  
hergestellten Fullerene können beispielsweise als  
15 Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt  
werden.

**Stand der Technik**

20 Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem  
Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von modifizierten  
Graphitelektroden sind bereits bekannt.

Bei einem dieser Verfahren werden in einem Lichtbogenreaktor  
25 für das Krätschmer-Huffman-Verfahren Graphitelektroden, die  
mit einem oder mehreren Metallen modifiziert sind, in einer  
strömenden Heliumatmosphäre, die eine geringe Menge  
Stickstoff enthält, abgebrannt (US 6,303,760 B1). Dabei  
werden endohedrale Metallfullerene des Typs  $A_{3-n}X_nN@C_m$   
30 erzeugt. Die Ausbeute an endohedralen Metallfullerenen ist  
bei diesem Verfahren sehr gering; sie soll zwischen 3 bis 5 %  
liegen (Stevenson, S. et al. Small-bandgap endohedral  
metallofullerenes in high yield and purity, Nature 401,  
55-57 (1999)).

35

## Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung endohedralear Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden zu schaffen, mit dem es  
5 möglich ist, die Fullerenausbeute wesentlich zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird mit dem in den Patentansprüchen dargestellten Verfahren gelöst.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält.

15

Der Anteil der reaktive Gaskomponente kann dabei 5 Vol-% bis 60 Vol-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil 5 Vol-% bis 10 Vol-%.

20

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird eine stickstoffhaltige oder eine kohlenstoffhaltige reaktive Gaskomponente verwendet, wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CH}_4$  oder andere Kohlenwasserstoffe.

25

Die reaktive Gaskomponente kann dem Lichtbogenreaktor während des Abbrennens von außen zugeführt oder im Lichtbogenreaktor generiert werden.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden modifiziert sind.

35

So können Graphitelektroden eingesetzt werden, die beispielsweise mit Holmium oder Scandium oder deren Oxide modifiziert sind.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden und einer stickstoffhaltigen Substanz modifiziert sind.

Zur Modifikation der Graphitelektroden mit einer stickstoffhaltigen Substanz kann insbesondere ein Metallocyanamid, vorzugsweise Calciumcyanamid oder Bleicyanamid, verwendet werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Fullerenausbeute von 50 bis 95% an endohedralem  $M_3N$ -Cluster-Fulleren als Hauptprodukt erreicht. Das Verfahren ist mit geringem Aufwand und in einfacher Weise durchführbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Die auf diese Weise hergestellten Fullerene können beispielsweise als Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt werden.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einem Lichtbogenreaktor werden mit Holmiummetall modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit:Holmium von 1 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $NH_3$ , wobei das  $NH_3$  die reaktive

Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 20 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale  
5 Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen 85 und 95 %.

#### Beispiel 2

In einem Lichtbogenreaktor werden mit  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  modifizierte  
10 Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit: $\text{M}_2\text{O}_3$  von 1 Mol:0,3 Mol. Das  
15 Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ , wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 20 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale  
20 Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute um 60 %.

#### Beispiel 3

In einem Lichtbogenreaktor werden mit Scandium und  $\text{CaNCN}$  modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine  
25 reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit:Scandium: $\text{CaNCN}$  von 1 Mol:0,6 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ ,  
30 wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale Scandiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen  
35 80 und 90 %.

Beispiel 4

In einem Lichtbogenreaktor werden mit  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaNCN}$  modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit: $\text{Ho}_2\text{O}_3$ : $\text{CaNCN}$  von 1 Mol:0,4 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ , wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen 50 und 70 %.

Beispiel 5

In einem Lichtbogenreaktor werden Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke von 175 A abgebrannt. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{CH}_4$ , wobei das  $\text{CH}_4$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{CH}_4$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entsteht  $\text{CH}_2\text{@C}_{70}$  als Hauptkomponente der endohedralen Fullerene, wobei  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  den Hauptanteil des Gesamtfullerengehalts stellen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung endohedraaler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise das Inertgasgemisch 5 Vol-% bis 60 Vol-% reaktive Gaskomponente enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise das Inertgasgemisch 5 Vol-% bis 10 Vol-% reaktive Gaskomponente enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise Inertgasgemisch eine stickstoffhaltige oder kohlenstoffhaltige reaktive Gaskomponente enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reaktive Gaskomponente aus  $\text{NH}_3$  oder aus  $\text{CH}_4$  oder anderen Kohlenwasserstoffen besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reaktive Gaskomponente dem Lichtbogenreaktor während des Abbrennens von außen zugeführt oder im Lichtbogenreaktor generiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden modifiziert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Holmium oder Scandium oder deren Oxide modifiziert sind.

5

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden und einer stickstoffhaltigen Substanz modifiziert sind.

10

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metallcyanamid, vorzugsweise mit Calciumcyanamid oder Bleicyanamid, modifiziert sind.

15

20

25

30

35